

**WEST****End of Result Set** **Generate Collection**

L5: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 15, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1993-033228

DERWENT-WEEK: 199304

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of substrate with doped silica glass film - by adding metal alkoxide soln. to silicon alkoxide and water in container, leaving doped silica gel film on substrate, drying and sintering

PRIORITY-DATA: 1991JP-0137755 (June 10, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 04362033 A	December 15, 1992	N/A	006	C03B019/12

INT-CL (IPC): C03B 8/02; C03B 19/12; C03B 20/00; C03C 17/25

ABSTRACTED-PUB-NO: JP04362033A

## BASIC-ABSTRACT:

The substrate is made by dropping a soln. of a metal alkoxide (not Si-alkoxide) into a reaction vessel contg. a soln. of Si-alkoxide, and water, to form a dopant-contg. wet silica gel film at the interface between the soln. of Si-alkoxide and water; leaving the gel film to rest on a substrate, drying and sintering.

USE - Used for forming dopant-contg. silica glass film having uniform and at least 5 micron thickness, on a substrate&

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-362033

(43)公開日 平成4年(1992)12月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 03 B 19/12		6971-4G		
8/02		6971-4G		
20/00		6971-4G		
C 03 C 17/25	A	7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 6 頁)

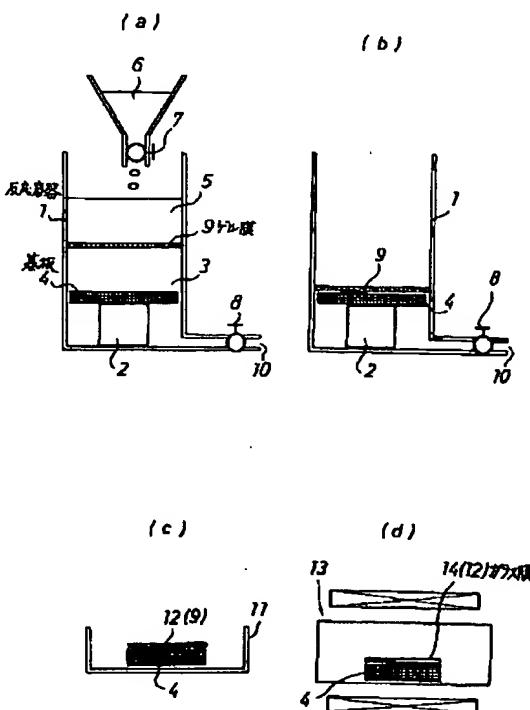
(21)出願番号	特願平3-137755	(71)出願人	000005120 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)6月10日	(72)発明者	岡野 広明 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
		(72)発明者	徳永 利秀 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
		(72)発明者	井本 克之 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社電線研究所内
		(74)代理人	弁理士 絹谷 信雄

(54)【発明の名称】石英ガラス膜付基板の製造方法

(57)【要約】

【目的】ドーパントを含んだ5μm以上の膜厚の均一な石英ガラス膜が得られる石英ガラス膜付基板の製造方法を提供することである。

【構成】シリコンアルコキシド溶液5と水3を入れた反応容器1内に、シリコンアルコキシド以外の少なくとも1種類の金属アルコキシド溶液6を滴下して、上記シリコンアルコキシド溶液5と水3の界面にドーパントを含むウエット状のSiO<sub>2</sub>ゲル膜9を形成させ、その後上記ゲル膜9を基板4上に静置し、乾燥後、焼結することを特徴とする。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコンアルコキシド溶液と水を入れた反応容器内に、シリコンアルコキシド以外の少なくとも1種類の金属アルコキシド溶液を滴下して、上記シリコンアルコキシド溶液と水の界面にドーパントを含むウエット状のSIO<sub>2</sub>ゲル膜を形成させ、その後上記ゲル膜を基板上に静置し、乾燥後、焼結することを特徴とする石英ガラス膜付基板の製造方法。

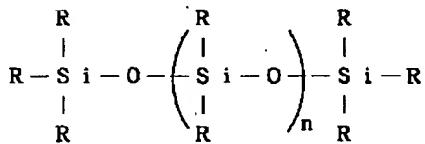
【請求項2】上記金属アルコキシド溶液の滴下が、上記シリコンアルコキシド溶液が水と反応を終了する前までに終了されることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス膜付基板の製造方法。

【請求項3】第1のシリコンアルコキシド溶液と水を入れた後反応容器内に、シリコンアルコキシド以外の少なくとも1種類の金属アルコキシドを含む溶液を入れ、更に時間をずらして第2のシリコンアルコキシド溶液を入れて、シリコンアルコキシド溶液と水の界面にドーパントを含むウエット状のSIO<sub>2</sub>ゲル膜を形成させ、その後上記ゲル膜を基板上に静置し、乾燥後、焼結することを特徴とする石英ガラス膜付基板の製造方法。

【請求項4】上記反応容器内の水のpHが、第1のシリコンアルコキシド溶液を入れたときpHa、金属アルコキシド溶液を入れたときpHb、第2のシリコンアルコキシド溶液を入れたときpHc、pHb < pHa、pHc = pHaとなるよう調節されることを特徴とする請求項3に記載の石英ガラス膜付基板の製造方法。

【請求項5】前記シリコンアルコキシドの少なくとも一部が次の化学構造式A

## 【化1】



(但し、Rはアルコキシ基、アルキル基、OH基、ハロゲン基或いはフェニル基を表し、n≥0)で示される物質であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の石英ガラス膜付基板の製造方法。

【請求項6】前記化学構造式Aの物質の前記R基の総数の少なくとも50%以上がアルコキシ基であることを特徴とする請求項5に記載の石英ガラス膜付基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガラス等の基板表面にドーパントを含んだ透明な石英ガラス膜を成膜した石英ガラス膜付基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属アルコキシド溶液を用いて基板上にガラス膜を成膜するゾル・ゲル法が注目されている。従

来、このゾル・ゲル法によるガラス膜の成膜例として、金属アルコキシド溶液をガラス等の基板上にディップコート法あるいはスピンドル法により塗布し、乾燥後、加熱することによって0.1~0.3μmの膜厚の透明で均一なガラス膜が得られている。この数値は1回の操作によって成膜できる膜厚値である。更に厚い膜を実現する方法として、上記操作の1回当たりの成膜する膜厚を薄くし何回も繰り返し操作する方法も検討されているが、今のところ2μm程度の膜厚が得られているに過ぎない。

【0003】また、ドーパントを含んだ薄膜ガラスの形成においては、加水分解速度およびゲル化速度が、シリコンアルコキシドとドーパント剤となるゲルマニウムアルコキシド、リナルコキシド、ボロンアルコキシド、チタンアルコキシド、アルミニウムアルコキシド等、シリコンアルコキシド以外の金属アルコキシドとが大きく異なるため、従来のようにシリコンアルコキシドと他の金属アルコキシドとを混合させ加水分解、ゲル化させたのでは、ガラス等の基板上に均一にドーパントを含んだ薄膜ガラスを成膜することは困難である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように従来のディップコート法やスピンドル法によるガラス膜の成膜では、2μm程度の膜厚が限界であり、それ以上の膜厚を実現しようとすると、クラック、剥離などの欠陥が生じることが知られている。すなわち、5μm以上の膜厚のガラス膜を基板上に成膜することは不可能であった。また、ドーパントを含むガラス膜の形成も、シリコンアルコキシドと他の金属アルコキシドとの加水分解速度およびゲル化速度が大きく異なるため、均一なガラス膜の形成は困難である。

【0005】そこで、本発明の目的は、上記課題を解決し、ドーパントを含んだ5μm以上の厚さで均一な石英ガラス膜が得られる石英ガラス膜付基板の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明は、シリコンアルコキシド溶液と水を入れた反応容器内に、シリコンアルコキシド以外の少なくとも1種類の金属アルコキシド溶液を滴下して、上記シリコンアルコキシド溶液と水の界面にドーパントを含むウエット状のSIO<sub>2</sub>ゲル膜を形成させ、その後上記ゲル膜を基板上に静置し、乾燥後、焼結することを特徴とする。

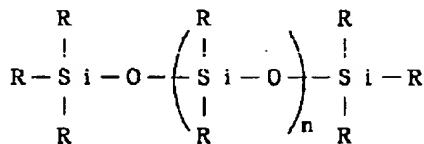
【0007】なお、シリコンアルコキシド溶液と水の界面にドーパントを含むウエット状のSIO<sub>2</sub>ゲル膜を形成する方法としては、第1のシリコンアルコキシド溶液と水を入れた反応容器内に、シリコンアルコキシド以外の少なくとも1種類の金属アルコキシドを含む溶液を入れ、更に時間をずらして第2のシリコンアルコキシド溶液を入れてもよい。

3

【0008】更に、本発明は、少なくとも次の化学構造式A

【0009】

【化1】



【0010】(但し、Rはアルコキシ基、アルキル基、OH基、ハロゲン基或いはフェニル基を表し、n≥0)で示される物質を原料として使用するものである。

【0011】なお、化学構造式Aの物質はそのR基の総数の少なくとも50%以上がアルコキシ基である。

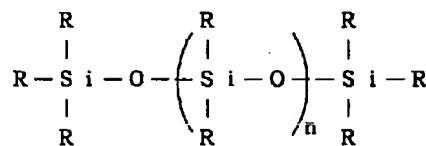
【0012】

【作用】本発明の方法によれば、ドーパントを含んだウエットゲル膜を基板表面に静置して乾燥後、焼結することにより基板表面にドーパントを含んだ透明で5μm以上の厚いガラス膜を密着性よく成膜することが可能となる。

【0013】また、シリコンアルコキシドとして、次の化学構造式A

\* 【0014】

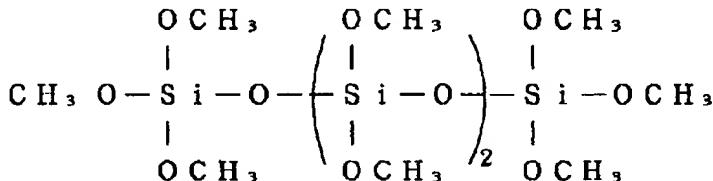
【化1】



【0015】(但し、Rはアルコキシ基、アルキル基、OH基、ハロゲン基或いはフェニル基を表し、n≥0)で示される物質を使用することにより、従来周知のSi(OH)<sub>4</sub>で示されるシリコンアルコキシドを使用した場合よりも、更に厚膜のガラス膜を得ることができる。なお、置換基Rは、その総数の50%以上が例えば-OCH<sub>3</sub>基等のアルコキシ基であることが望ましい。これが50%以下になると、厚膜のガラス膜が得られ難くなり、ガラス膜にクラックが発生しやすくなる。また、上記化学構造式Aで示される物質は単独で使用されても良いし、これに他のシリコンアルコキシドSi(OH)<sub>4</sub>を併用しても良い。具体的には、例えば次の化学構造式Bで示される物質

20 【0016】

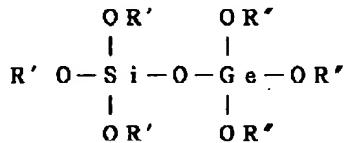
【化2】



【0017】(コルコート社製、商品名：メチルシリケート51)が使用できる。この場合にも、上述の通り、例えばSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等のアルコキシランを50%以下の割合で併用することが可能である。なお、ガラス膜には、上述の通り少なくとも1種類以上のドーパントが添加されていてもよいが、例えばGe(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等の金属アルコキシドのほか、次の化学構造式C

【0018】

【化3】



【0019】(但し、R'、R''はアルキル基を表す。)で示されるダブルアルコキシドを1種類若しくは2種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法について添付図面を参照して詳述する。

【0021】図1は、本発明方法の第1の実施例を示す工程図で、(a)に示すように反応容器1内の水3の表

面にドーパントを含んだウエットゲル膜9を形成する工程と、(b)に示すようにウエットゲル膜9を基板4の表面に載せる工程と、(c)に示すようにウエットゲル膜4を乾燥させる工程と、(d)に示すように乾燥ゲル12を焼結する工程の4つの工程からなる。

【0022】先ず、(a)の工程から説明すると、反応容器1の底部に基板固定用ベース2をセットした後、その反応容器1内に水3を注ぎ入れる。水3のpHは3~13の範囲で設定するが、本実施例ではpH=10.5とした。

【0023】次に、基板固定用ベース2の上に基板4を置く。基板4は石英ガラス板、多成分ガラス板、シリコン基板、金属板から選ばれるが、本実施例では厚さ1mmの3インチ石英ガラス板を用いた。

【0024】次に、反応容器1内の水3の上に溶剤で希釈したシリコンアルコキシド溶液5を注ぎ入れる。シリコンアルコキシドはSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>、Si(OCH<sub>3</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>などで、溶剤としてはシリコンアルコキシドを溶かし、水に不溶で、水よりも比重が小さい溶剤が好ましく、ベンゼン(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、トルエン(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>)が適当であり、本実施例ではベンゼン50g中

50

に  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  1 g を溶かして溶液とした。  
【0025】次に、溶剤で希釈した金属アルコキシド溶液を作る。金属アルコキシドはシリコンアルコキシド以外の金属アルコキシドのことと、例えばゲルマニウムアルコキシド  $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$  、  $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  、 テタンアルコキシド  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$  、  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  、 ポロンアルコキシド  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  、  $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  、 リンアルコキシド  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$  、  $\text{PO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  、 アルミニウムアルコキシド  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$  、  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$  である。

【0026】これら少なくとも1種類を溶剤に溶かして金属アルコキシド溶液を作成する。本実施例ではベンゼン 50 g に  $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  0.1 g を溶かして金属アルコキシド溶液とした。

【0027】この金属アルコキシド溶液 6 を滴下装置 7 に入れ、所定の滴下速度で上記反応容器 1 内に滴下させる。溶剤に溶けたシリコンアルコキシド溶液中の  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  は約 24 時間で加水分解し、ゲル化が終了する。従って、24時間以内に、シリコンアルコキシド溶液 5 内の上面に金属アルコキシド溶液 6 の全体量が滴下終了するように滴下装置 7 のバルブを調節する。

【0028】こうしてシリコンキシド溶液 5 内の  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  および金属アルコキシド溶液 6 内の  $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  が 24 時間で加水分解し、ゲル化し、水の上面に  $\text{GeO}_2$  がドープされた  $\text{SiO}_2$  ゲル膜 9 が形成される。ここで、何故  $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  の必要量全量をシリコンアルコキシド溶液に加え、水との界面で加水分解、ゲル化させないかというと、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  の加水分解およびゲル化速度が  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  のそれに比べて極めて速く、水と接触させた瞬間にゲル化してしまうため、均一に  $\text{GeO}_2$  を含んだ  $\text{SiO}_2$  ゲル膜が形成できないからである。

【0029】以上述べた操作によりドーパントを含んだウエットゲル膜 9 が水 3 とシリコンアルコキシド溶液 5 との界面に形成された後、図 1 (b) に示すように液体排出用バルブ 8 を開き、反応容器 1 内の水 3 および溶液 5、6 を液体排出口 10 より排水することで、ドーパントを含んだウエットゲル膜 9 を基板 4 の表面に載せる。

【0030】次いで、図 1 (c) に示すように基板 4 をシャーレ 11 に移し、約 100°C で 3 時間ウエットゲル膜 9 を乾燥させ、乾燥ゲル 12 とする。続いて、乾燥ゲル 12 を電気炉 13 に移し、約 1450°C で焼結すると、基板 4 の表面にドーパントを含んだ透明なガラス膜 14 が形成される。このガラス膜 14 の厚さは 10 μm で、ガラスの組成は  $\text{SiO}_2$  が 90%、 $\text{GeO}_2$  が 10% であった。

【0031】以上のように本発明方法によれば、ドーパントを含んだウエットゲル膜 9 を基板 4 表面に容易に静

置させることができ、そのまま乾燥後、焼結することにより基板 4 表面上にドーパントを含んだ透明で 5 μm 以上の厚く均一なガラス膜 14 を密着性よく成膜することができる。本発明方法を用いれば、更に厚いガラス膜 14 の成膜が可能である。また、本実施例のゲルマニウム以外のドーパントも同方法で添加可能である。

【0032】図 2 は、本発明方法の第 2 の実施例を示す工程図で、主に (a) ~ (d) に示すような 4 つの工程からなる。

【0033】先ず、(a) の工程から説明すると、反応容器 1 と底部に基板固定用ベース 2 をセットし、反応容器 1 内に水 3 を注ぎ入れる。水 3 の pH は 3 ~ 13 の範囲で設定するが本実施例では pH a = 10.5 とした。

【0034】次に、基板固定用ベース 2 上に基板 4 を置く。本実施例では基板 4 として厚さ 1 mm の 3 インチ石英ガラス板を用いた。

【0035】次に、反応容器 1 内の水 3 の上に溶剤で希釈した第 1 のシリコンアルコキシド溶液 5 を注ぎ入れる。本実施例ではベンゼン 50 g 中に  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  0.5 g を溶かしてシリコンアルコキシド溶液とした。

【0036】そして、このような状態に 10 時間保つと、水の上面に薄くウエット状の  $\text{SiO}_2$  ゲル膜 9 が形成される。

【0037】次に、溶剤で希釈した金属アルコキシド溶液 6 を作成し、反応容器 1 内の第 1 シリコンアルコキシド溶液 5 の上面に注ぎ入れる。ここで同時に反応容器 1 内の水の pH を 10.5 から 9.0 になるように、pH メータ 1.5 を見ながら pH 調整液注入口 16 から塩酸 (HC 1) を滴下し、pH b = 9.0 とすることがポイントである。

【0038】本実施例ではベンゼン 50 g に  $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  0.1 g を溶かして金属アルコキシド溶液とした。また、pH b = 9.0 としたのは、pH が前記の 10.5 のままであると、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  が極めて速く加水分解、ゲル化てしまい、不均一に前記薄いウエット状の  $\text{SiO}_2$  のゲル膜上に堆積してしまうからである。すなわち、pH = 9.0 とすることで、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  の加水分解、ゲル化を抑制することが均一な  $\text{GeO}_2$  ゲル膜を形成するポイントである。

【0039】また、従来のようにシリコンアルコキシドとゲルマニウムアルコキシドとを同時に水と反応させ、ゲル化させたのでは、同じ pH の場合、加水分解およびゲル化速度がお互いに大きく異なるので均一なウエットゲル膜の形成は不可能である。このようにシリコンアルコキシド溶液 5 の上に金属アルコキシド溶液 6 を加え 5 時間保持することで、前記  $\text{SiO}_2$  のみの薄いウエット状のゲル膜の上面に  $\text{GeO}_2$  からなる極めて薄いウエット状のゲル膜が形成される。

【0040】次に、反応容器 1 内の金属アルコキシド溶

液6の上面に溶剤で希釈した第2のシリコンアルコキシド溶液17を加える。同時に、反応容器1内の水3のpHを9.0から10.5と大きくする。pHメータ15を見ながら、pH調整液注入口16よりNH<sub>4</sub>OH溶液を滴下することでpHc=10.5とする。また、このシリコンアルコキシド溶液17はベンゼン50gにSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>0.5gを加えたものとした。

【0041】pHを9.0から10.5とする理由は、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>の加水分解およびゲル化を促進するためである。このような状態で10時間放置することで、前記GeO<sub>2</sub>の薄膜ウエットゲル膜の上面にSiO<sub>2</sub>からなるウエットゲル膜が形成される。

【0042】以上により水の表面上にGeO<sub>2</sub>を含むSiO<sub>2</sub>ゲル膜9が作成された。

【0043】次に、図2(b)に示すように液体排出用バルブ8を開き、反応容器1内の水3および溶液5, 6, 17を液体排出口10より排水させることで、GeO<sub>2</sub>を含んだウエットゲル膜9を基板4の表面に載せる。

【0044】次いで、(c)に示すように基板4をシャーレ11に移し、約100℃で3時間ウエットゲル膜9を乾燥させ、乾燥ゲル12とする。続いて、(d)に示すように乾燥ゲル12を電気炉13に移し、約1450℃で焼結し、基板4の表面にドーパントを含んだ透明なガラス膜14を得る。ウエット状のゲル膜9の段階では、SiO<sub>2</sub>ゲル、GeO<sub>2</sub>ゲルSiO<sub>2</sub>ゲルと層状になっているが、焼結の工程で、SiO<sub>2</sub>が上下方向に拡散し、最終的には石英ガラス膜全体にGeO<sub>2</sub>が均一に所定量ドープされていることを確認している。形成され

たガラス膜14の厚さは10μmでガラスの組成はSiO<sub>2</sub>が90%、GeO<sub>2</sub>が10%であった。

【0045】次に、上述の化学構造式Aで示されるシリコンアルコキシドを原料として使用した場合の実施例について説明する。

【0046】原料としての金属アルコキシドが上述の化学構造式Bで示されるメチルシリケート51である以外は、全て上記各実施例と同じ条件で4つのガラス膜付基板を製造した。

【0047】得られたガラス膜は、Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>を用いた上記各実施例よりも厚く、いずれも15μmであった。

#### 【0048】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、反応容器内でドーパントを含んだウエットゲル膜を形成し、このウエットゲル膜を基板表面に静置して乾燥後、焼結することにより基板表面にドーパントを含んだ透明で5μm以上の厚いガラス膜を密着性よく成膜することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

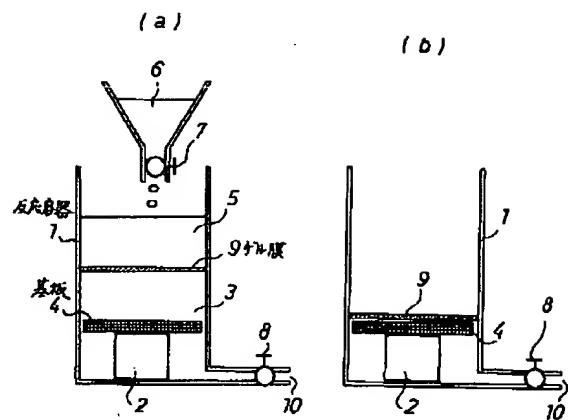
【図1】本発明の第1の実施例を示す工程図である。

【図2】本発明の第2の実施例を示す工程図である。

#### 【符号の説明】

- 1 反応容器
- 3 水
- 4 基板
- 5 シリコンアルコキシド溶液
- 6 金属アルコキシド溶液
- 9 ゲル膜

【図1】



【図2】

